

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C04B 41/00, B23K 26/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/39051</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>6. Juli 2000 (06.07.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/10113</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Dezember 1999 (20.12.99)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>198 60 135.2 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). WIESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D-51061 Köln (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).</b> (74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: <b>METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE BASED ON TUNGSTEN CARBIDE</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE AUF BASIS VON WOLFRAM-CARBID</b>			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing a surface having ultraphobic properties. According to the inventive method, an essentially smooth surface comprised of tungsten carbide is structured by means of laser ablation, whereby recesses are formed which, in particular, periodically recur along the surface and which have a depth ranging from 10 µm to 500 µm. The surface is optionally coated with a bonding agent layer and is subsequently provided with a hydrophobic or oleophobic coating.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbide mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden, mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, die Oberfläche gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschliessend mit einem hydrophoben oder oleophoben Überzug versehen wird.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Basis von Wolframcarbid

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, deren Herstellung und Verwendung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen ge-  
10 bildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

15 Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel > 150° und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit  
20 Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

25 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel  $\geq 150^\circ$ , sowie bevorzugt einen Abrollwinkel  $\leq 10^\circ$  aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10  $\mu\text{l}$  aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche gelöst, das Gegenstand der Erfindung ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Lasercablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 50  $\mu\text{m}$  bis 250  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand benachbarter Vertiefungen von 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 50 bis 250  $\mu\text{m}$ , die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Ein Formkörper, der mit der erfindungsgemäßen Oberfläche versehen werden soll, besteht entweder insgesamt aus Wolframcarbid oder hat eine Oberfläche aus Wolframcarbid, wobei die Oberfläche mit jeder dem Fachmann geläufigen Ver-

fahrensweise aufgebracht werden kann. Wolframcarbid im Sinne der Erfindung bedeutet nicht nur reines Wolframcarbid sondern auch Legierungen bzw. Mischungen, in denen der Wolframcarbid Anteil > 30 Gew-%, vorzugsweise > 45 Gew-% ist.

- 5 Das Wolframcarbid kann mit jedem zur Laserablation geeigneten Laser strukturiert werden. Vorzugsweise beträgt die Wellenlänge des Laserlichtes zwischen 500 und 550 nm. Besonders bevorzugt wird hierfür ein Nd:YAG Laser eingesetzt.

- 10 Ebenfalls bevorzugt hat der Laser einen Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche von 30 bis 70  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 45 bis 55  $\mu\text{m}$ .

Die Leistungsdichte des Lasers auf der Substratoberfläche beträgt vorzugsweise  $10^4$  bis  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, besonders vorzugsweise  $10^5$  bis  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>.

- 15 Bevorzugt beträgt die Scangeschwindigkeit (Abtastgeschwindigkeit) 30 bis 50 mm/s, besonders bevorzugt 35 bis 45 mm/s.

- 20 Der Linienversatz benachbarter Abtastlinien beträgt vorzugsweise 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders vorzugsweise 8 bis 250  $\mu\text{m}$ .

Nach der Behandlung mit dem Laser werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

- 25 Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

- 30 Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

- 5 Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.
- 10

- Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnische Verbindungen.
- 15

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

- 20 Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

- Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.
- 25

- Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratom substituiert sind. Beispielfhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte
- 30

Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

5 Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse  $M_w > 500$  bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und  
10 Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.  
15

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.  
20

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.  
25

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fett-  
30

säurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkokylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der gelaserten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die gelaserte Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt,  $\geq 155^\circ$  beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, dass die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.



Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

5

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

10 Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

15 Dadurch, dass Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder 20 die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbst- 25 reinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern, deren Oberfläche mechanisch stark beansprucht wird.

30

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der  
5 erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen  
15 ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen  
20 ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von einem Beispiel erläutert, das jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

**Beispiel**

Ein Wolframcarbid- Substrat (WC 64 %, Co 6 %, Sortenbezeichnung: THM SPUN 633 (US); K10-K25 190412; WIDIA, 19×19 mm<sup>2</sup>, 5mm dick) wird auf einer Fläche  
5 von 10×10 mm<sup>2</sup> mit folgenden Einschreibebedingungen durch einen Nd:YAG Laser strukturiert:

Wellenlänge:	532nm
Scangeschwindigkeit:	40 mm/s, Linienversatz 10 µm
Laserleistung:	3 W (Pulslänge 100 ns, Frequenz 4 kHz)
10 Strahldurchmesser:	50 µm

Das eingeschriebene Muster hat näherungsweise quadratische Säulen im Format 67 x 67 µm<sup>2</sup>, deren Höhe 200 µm beträgt. Der Abstand zwischen den Säulen ist ungefähr 200 µm. Die Wolframcarbidoberfläche ist durch Schmelz- bzw. Kondensationsvor-  
15 gänge im Bereich der eingeschriebenen Stellen stark aufgeraut.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Diese Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig,  
20 Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36 - 40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist . Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer  
25 Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 155° auf. Bei einer Neigung der geraden Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des  
30 Volumens 10 µl spontan ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche, insbesondere periodisch wiederkehrende, Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm und einem mittleren Abstand der Vertiefungen von 10 bis 500 µm, bevorzugt von 50 bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wellenlänge des Lasers 500 bis 550 nm beträgt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Laser ein frequenzverdoppelter Nd/YAG-Laser verwendet wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahldurchmesser des Lasers auf der Oberfläche 30 bis 70 µm, vorzugsweise 45 bis 55 µm beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserleistungsdichte an der Oberfläche  $10^4$  bis  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise  $10^5$  bis  $10^6$  W/cm<sup>2</sup> beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit dem Laserstrahl punktförmig abgetastet wird und die Abtastgeschwindigkeit 30 bis 50 mm/s, vorzugsweise 35 bis 45 mm/s.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Linienversatz benachbarter Abtastlinien 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 8 bis 250  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 5 8. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8.
- 10 10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 zur reibungsmindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 15 11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
- 20 12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als rost-schützende Beschichtung von Metallgegenständen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10113

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B41/00 B23K26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B B23K B28D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) cited in the application column 1, line 65 - column 2, line 11 column 2, line 38 - column 3, line 32 examples 1-4	1-12
A	EP 0 529 327 A (HOECHST CERAM TEC AG) 3 March 1993 (1993-03-03) the whole document	1
A	US 5 473 138 A (BEHL SANJAY ET AL) 5 December 1995 (1995-12-05) column 2, line 33 - line 62 example 6	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mini, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5693236 A	02-12-1997	JP 7316546 A	05-12-1995
EP 0529327 A	03-03-1993	DE 4125165 A	04-02-1993
US 5473138 A	05-12-1995	US 5635089 A	03-06-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10113

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C04B41/00 B23K26/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B B23K B28D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 11 Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 32 Beispiele 1-4	1-12
A	EP 0 529 327 A (HOECHST CERAM TEC AG) 3. März 1993 (1993-03-03) das ganze Dokument	1
A	US 5 473 138 A (BEHL SANJAY ET AL) 5. Dezember 1995 (1995-12-05) Spalte 2, Zeile 33 - Zeile 62 Beispiel 6	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mini, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5693236	A	02-12-1997	JP 7316546	A	05-12-1995
EP 0529327	A	03-03-1993	DE 4125165	A	04-02-1993
US 5473138	A	05-12-1995	US 5635089	A	03-06-1997